

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年5月30日 (30.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/42340 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/00, C08G 73/10, 77/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10244
- (22) 国際出願日: 2001年11月22日 (22.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-358224 2000年11月24日 (24.11.2000) JP
特願2000-358225 2000年11月24日 (24.11.2000) JP
特願2000-358226 2000年11月24日 (24.11.2000) JP
特願2000-358227 2000年11月24日 (24.11.2000) JP
特願2001-331937 2001年10月30日 (30.10.2001) JP
特願2001-340118 2001年11月6日 (06.11.2001) JP
特願2001-343123 2001年11月8日 (08.11.2001) JP
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 澤口孝志 (SAWAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒233-0006 神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高木千嘉, 外(TAKAGI, Chiyoshi et al.); 〒102-0083 東京都千代田区麹町一丁目10番地 麹町広洋ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 / 米国を除く全ての指定国について: 株式会社 三栄興業 (SAN-EI KOUGYOU CORPORATION) [JP/JP]; 〒341-0044 埼玉県三郷市戸ヶ崎三丁目302番地 Saitama (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FUNCTIONAL SUBSTANCES DERIVED FROM OLIGOOLEFINS HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT THE ENDS

(54) 発明の名称: 末端官能性基を有するオリゴオレフィンから誘導される機能性物質類

(57) Abstract: An amphiphilic functional substance which is constituted of an oligoolefin chain and one or two perfluoroalkyl groups bonded to the chain at either or both of its ends either through a poly(oxyalkylene)chain or directly, exhibits lipophilicity, affinity for supercritical CO₂, and, if necessary, hydrophilicity, and permits the use of supercritical CO₂ as a reaction solvent; a photopolymerizable functional substance which is constituted of an oligoolefin chain and one or two photopolymerization/dissociation reversible groups bonded to the chain at either or both of its ends, and a functional substance consisting of a photo- and/or thermo-dissociating polymer produced by photopolymerization of the photopolymerizable functional substance, which are useful as recyclable polymers; a hydrolyzable functional substance consisting of a polymer produced by linking two or more oligoolefin chains through ester linkages to conduct chain lengthening; a functional substance forming a micro phase separation structure, which consists of a polymaleimide comprising oligoolefin chains and polydimethyl- siloxane chains which are bonded to each other by imide linkages and is useful as functional material for electronic components and so on; and novel oligo(1-butene) having vinylidene groups at the ends, which is useful as a raw material in producing the above functional substances.

[続葉有]

WO 02/42340 A1



(57) 要約:

本発明は、超臨界 CO_2 を反応溶媒としての利用を可能とする、オリゴオレフィン鎖の両末端または片末端にポリ(オキシアルキレン)鎖を介しまたは介さずにパーフルオロアルキル基を有する、親油性、超臨界 CO_2 親和性、要すれば親水性を有する両親媒性の機能性物質、リサイクルポリマーとして利用可能な、オリゴオレフィン鎖の両末端または片末端に光重合／解離可逆性基を含有する光重合性の機能性物質および該機能性物質を光重合させた光および／または熱解離性の重合体からなる機能性物質、ならびに複数のオリゴオレフィン鎖同士をエステル結合によって鎖延長した重合体からなる加水分解性の機能性物質、および電子材料などの機能製品への利用が可能な、オリゴオレフィン鎖とポリジメチルシロキサン鎖とをイミド結合させたポリマレイミドからなるマイクロ相分離構造形成性の機能性物質、を提供する。

また、上記機能性物質類の製造原料として有用な、新規末端ビニリデン基含有オリゴ(1-ブテン)を提供する。

明 細 書

末端官能性基を有するオリゴオレフィンから誘導される機能性物質類

5 技術分野

本発明は、新規機能性物質類に関し、さらに詳しくは、ポリオレフィン類を高度制御熱分解して得られる末端ビニリデン二重結合を有するオリゴオレフィンから誘導されるオリゴオレフィン鎖をセグメントとして含有する種々の機能性を示す新規物質類に関する。

10

背景技術

本発明者等は、特開昭55-084302号公報において、ポリ(α -オレフィン)を包含する高分子材料の熱分解による α ・ ω -ジエン-オリゴマーの製造方法を提案し、ポリオレフィンの高度制御熱分解により、両末端または片末端にビニリデン二重結合を有する単分散性のオリゴオレフィンが得られることを Macromolecules, 28, 7973(1995)などに報告してきた。この時点ではアイソタクチック・ポリプロピレンの熱分解により末端に二重結合を有するプロピレン・オリゴマーが得られることのみが証明されているに過ぎず、またその後においてもポリイソブチレンの熱分解により末端に二重結合を有するオリゴイソブチレンが得られたことのみしか報告されていない (Polymer, 37, 3697 (1996))。

20

一方、1-ブテンはイソブチレンやブタジエン製造時の副生物として得られるが、その重合体であるポリ(1-ブテン)は、ポリイソブチレンやポリブタジエンまたモノマー単位の炭素数が1少ないポリプロピレンなどとは異なる特性を示すことから、その用途が限定され生産量が極めて少ない。ポリ(1-ブテン)の末端に官能基、たとえば、二重結合、水酸基、カルボキシル基などを導入して、その他のモノマーやポリマーとの反応性を付加することにより、ポリ(1-ブテン)の特性を生かした新規用途の開発を期待することができる。しかしながら、高分子反応を利用して官能基をポリマー鎖の特定の位置に導入することは極めて難しい。

25

上記オリゴオレフィン同士を、その末端ビニリデン二重結合を重合させて高分子量化することは予想外に困難であるが、その末端ビニリデン二重結合はヒドロキシル化、マレイン化などによりさらに官能性の基に修飾可能である（高分子学会予稿集、47, (7), 1255 (1998)）。この末端官能性基を有するオリゴオレフィン
5 などから、その反応性を利用して種々の機能性を有する新規物質を創出することが期待される。

また、種々の機能性を有する物質が開発されるならば、環境問題となっているポリマーペレットなどの廃ポリマーを、高度制御熱分解の対象ポリマーとして利用することができる。

10 機能性物質として親油性および超臨界 CO_2 親和性の双方を有し、好ましくはさらに親水性をも有する両親媒性物質がある。

二酸化炭素 (CO_2) は水と共に生命体にとって不可欠な物質である。一方、炭素資源の膨大な消費に伴って排出される CO_2 ガスは、地球温暖化の原因となっていることからその排出規制に関して国際会議で議論されている。 CO_2 ガスの排出を規
15 制するには、炭素燃料の燃焼で発生する CO_2 を回収し、再利用することが急務となっている。

CO_2 の再利用法の一つとして新規 C 1 化学技術の創出が考えられるが、その実現には大きなエネルギーが必要であり、そのために新たに CO_2 を排出することになる。 CO_2 の別の再利用法として超臨界 CO_2 流体の抽出・反応溶媒としての利用が提
20 案されている。超臨界 CO_2 の溶媒としての利用は、脱有機溶媒化による毒性や引火などの環境問題を排除することができ、また通常の溶媒では困難な操作を実現し得る可能性があることから大きな期待が寄せられている。

超臨界 CO_2 の溶媒としての利用には、種々の物質が超臨界 CO_2 親和性を持たない限り利用することができない。したがって、親油性と超臨界 CO_2 親和性、さら
25 に要すれば親水性を備えた界面活性剤が必要であるが、現在までそれを満足する界面活性剤は報告されていない。

別の一つは、オリゴオレフィン鎖の延長による機能性を有するポリマーがある。前記したように、ポリマー類の高度制御熱分解生成物の末端ビニリデン二重結